

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004 年 10 月 21 日 (21.10.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/090193 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C23C 14/34, C22F 1/18  
(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/001915  
(22) 国際出願日: 2004 年 2 月 19 日 (19.02.2004)  
(25) 国際出願の言語: 日本語  
(26) 国際公開の言語: 日本語  
(30) 優先権データ:  
特願 2003-97659 2003 年 4 月 1 日 (01.04.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社  
日鉱マテリアルズ (NIKKO MATERIALS CO., LTD.)  
[JP/JP]; 〒105-0001 東京都 港区 虎ノ門二丁目 1 0 番  
1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小田 国博  
(ODA, Kunihiro) [JP/JP]; 〒319-1535 茨城県 北茨城市  
華川町臼場 1 8 7 番地 4 株式会社日鉱マテリアルズ

磯原工場内 Ibaraki (JP). 福嶋 篤志 (HUKUSHIMA, Atsushi) [JP/JP]; 〒319-1535 茨城県 北茨城市 華川町臼場 1 8 7 番地 4 株式会社日鉱マテリアルズ 磯原工場内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 小越 勇 (OGOSHI, Isamu); 〒105-0002 東京都 港区 愛宕一丁目 2 番 2 号 虎ノ門 9 森ビル 3 階 小越国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL,

/続葉有/

(54) Title: TANTALUM SPATTERING TARGET AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME

(54) 発明の名称: タンタルスパッタリングターゲット及びその製造方法



(57) Abstract: A tantalum spattering target manufactured by working a molten and cast tantalum ingot or billet by forging, annealing, and rolling, characterized in that the structures of the tantalum spattering target comprises non-recrystallized structures. The tantalum spattering target having a high film-forming speed and excellent uniformity of film, producing less micro arcings and particles, and having excellent film forming properties and the method capable of stably manufacturing the target can be provided by improving and devising plastic working steps such as forging and rolling and a heat treatment step.

/続葉有/

WO 2004/090193 A1

## 明細書

5 タンタルスパッタリングターゲット及びその製造方法

## 技術分野

この発明は、溶解鑄造したタンタルインゴット又はピレットを鍛造、焼鈍、圧延加工等によりスパッタリングターゲットを製造する方法及びそれによって得られたタンタルスパッタリングターゲットに関する。

## 背景技術

近年、エレクトロニクス分野、耐食性材料や装飾の分野、触媒分野、切削・研磨材や耐摩耗性材料の製作等、多くの分野に金属やセラミックス材料等の被膜を形成するスパッタリングが使用されている。

スパッタリング法自体は上記の分野で、よく知られた方法であるが、最近では、特にエレクトロニクスの分野において、複雑な形状の被膜の形成や回路の形成に適合するタンタルスパッタリングターゲットが要求されている。

一般に、このタンタルターゲットは、タンタル原料を電子ビーム溶解・  
20 鋳造したインゴット又はビレットの熱間鍛造、焼鈍（熱処理）を繰り返し、さ  
らに圧延及び仕上げ（機械、研磨等）加工してターゲットに加工されている。

このような製造工程において、インゴット又はピレットの熱間鍛造は、  
 鑄造組織を破壊し、気孔や偏析を拡散、消失させ、さらにこれを焼鈍すること  
 により再結晶化し、組織の緻密化と強度を高めることによって製造されている。

例えば、タンタル原料を電子ビーム溶解後、鑄造してインゴット又はビレットとし、次に冷間鍛造－1173 Kでの再結晶焼鈍－冷間鍛造－1173 Kでの再結晶焼鈍－冷間圧延－1173 Kでの再結晶焼鈍－仕上げ加工を行ってターゲット材とする。このタンタルターゲットの製造工程において、一般に溶解鑄造されたインゴット又はビレットは、50 mm以上の結晶粒径を有している。

インゴット又はピレットの熱間鍛造と再結晶焼鈍により、鑄造組織が破壊され、おおむね均一かつ微細（ $100\mu\text{m}$ 以下の）結晶粒が得られる。しかし、この再結晶焼鈍後のターゲット組織の中に一部、皺状に集合した異相の結晶粒が現われることがあり、特にターゲットの中央部から周縁にかけて、皺（しわ）状あるいは筋状の模様が発生するという問題があった。

従来技術の製造工程で発生したこのような皺状に集合した異相の結晶粒の発生原因を調べてみると、熱間鍛造とその後の再結晶焼鈍を実施しても、インゴット又はピレット内の一次結晶粒（ $50\text{mm}$ 程度の）が残存し、 $1173\text{K}$ （ $900^\circ\text{C}$ ）程度の再結晶温度では、一次結晶粒の中に再結晶粒が発生しているだけである。

すなわち、鍛造によって一次結晶粒は押し潰され、殆ど消失するように見えるが、その後の $1173\text{K}$ 程度の再結晶化温度では、一次結晶の破壊が完全ではなく、一部、一次結晶痕跡が残存すると考えられる。これは、その後の鍛造と再結晶焼鈍でも消失することがなく、最終的に仕上げ加工した段階で、皺状に集合した異相の結晶粒となったものと考えられる。

上記の鍛造、圧延及びその後の焼鈍において発生するターゲット中の不規則な結晶粒の存在は、スパッタレートを変化させるので、膜の均一性（ユニフォーミティ）に影響を与え、またアーキングやパーティクルの発生を促し、スパッタ成膜の品質を低下させるという問題が発生する可能性がある。したがって、上記のような異相の発生をできるだけ抑制することが行われている。

そして、スパッタリングを実施する場合、ターゲットの再結晶組織が細かくかつ均一であり、また均一な結晶方位もつものほど均一な成膜が可能であり、アーキングやパーティクルの発生が少なく、安定した特性を持つ膜を得ることができると言われているため、再結晶組織の微細化と均一化、さらには特定の結晶方位に揃えようとする方策が採られている（例えば、特表2002-518593号公報、米国特許第6,331,233号参照）。

再結晶化の機構について考察すると、一般に再結晶組織は個々の結晶がそれぞれ異なる面配向をもって集合したものであり、個々の結晶は粒界によって区切られている。再配列が起こる前は、冷間圧延等の塑性加工によって物体に与えられた歪を一次結晶内で、ある面方向に粒内すべりを起こして吸収され、歪が内部に蓄えられる。

歪んだ一次結晶は、転移などの格子欠陥が集まった、非常に微細で且つ微妙に方位の異なる網目状セル構造をとっており、さらにはその方位の大きく異なる複数の領域に分かれている。このような変形組織を加熱すると転移の合体や再配列により、セルがサブグレインへと変化する(回復過程)。セルからサブグレインへの変化には寸法の変化をほとんど伴わない。そして、このサブグレインが合体し、さらに特定のサブグレインが成長して再結晶核となり、未再結晶部分を侵食し、成長して再結晶化が進むと考えられる。

上記のように、タンタルターゲットでは組織を安定化させるためにはフルアニーリングによる完全再結晶化 ( Fully recrystallized ) 組織が良いとされている。

しかし、上記のような高温・長時間による再結晶焼鈍 (フルアニーリング) では、結晶粒径の粗大化を招き、通常は平均粒径で  $100\mu\text{m}$  以上の結晶粒径になるという問題があった。

このような粗大再結晶組織をもつタンタルターゲットを用いてスパッタリングを実施すると、膜の均一性 (ユニフォーミティ) が悪くなり、またアーキングやパーティクルの発生を促し、スパッタ成膜の品質を低下させるという問題が発生した。

#### 発明の開示

本発明は、上記の問題を解決するために、鍛造・圧延等の塑性加工工程及び熱処理工程を改良・工夫することにより、成膜速度が大きく、膜の均一性 (ユニフォーミティ) に優れ、またアーキングやパーティクルの発生が少ない成膜特性に優れたタンタルスパッタリング用ターゲット及び該ターゲットを安定して製造できる方法を得ることを課題とする。

本発明は、

1. 溶解鑄造したタンタルインゴット又はビレットを鍛造、焼鈍、圧延等の塑性加工を行うことによって製造されたスパッタリング用ターゲットであって、  
5 タンタルターゲットの組織が未再結晶組織を備えていることを特徴とするタンタルスパッタリングターゲット
2. 未再結晶組織が20%以上であることを特徴とする上記1記載のタンタルスパッタリングターゲット
- 10 3. 未再結晶組織が40%以上であることを特徴とする上記1記載のタンタルスパッタリングターゲット
4. タンタルターゲットの硬度がビッカース硬度90以上であることを特徴とする上記1～3のいずれかに記載のタンタルスパッタリングターゲット
5. タンタルターゲットの硬度がビッカース硬度100以上であることを特徴  
15 とする上記1～3のいずれかに記載のタンタルスパッタリングターゲット
6. タンタルターゲットの硬度がビッカース硬度125以上であることを特徴とする上記1～3のいずれかに記載のタンタルスパッタリングターゲットを提供する。

本発明は、また

- 20 7. 溶解鑄造したタンタルインゴット又はビレットを鍛造、焼鈍、圧延加工等によりスパッタリング用ターゲットを製造する方法において、最終的に塑性加工上がりとすることを特徴とする未再結晶組織を備えているタンタルスパッタリングターゲットの製造方法
8. 溶解鑄造したタンタルインゴット又はビレットを鍛造、焼鈍、圧延加工等  
25 によりスパッタリング用ターゲットを製造する方法において、最終塑性加工後、さらに1173K以下の温度で焼鈍を行うことを特徴とする未再結晶組織を備えているタンタルスパッタリングターゲットの製造方法
9. 最終塑性加工後又は焼鈍後、ターゲット形状に仕上げ加工することを特徴とする上記7又は8記載のタンタルスパッタリングターゲットの製造方法

10. 加工の途中の段階で、鍛造及び再結晶焼鈍を2回以上繰返すことを特徴とする上記7～9のいずれかに記載のタンタルスパッタリングターゲットの製造方法
11. 鍛伸及び据え込み鍛造を繰返し行うことを特徴とする上記7～10のいずれかに記載のタンタルスパッタリングターゲットの製造方法
12. インゴット又はピレットを鍛造した後に、加工の途中の段階で、再結晶化温度～1673Kの温度で再結晶焼鈍することを特徴とする上記7～11のいずれかに記載のタンタルスパッタリングターゲットの製造方法
10. 提供する。

#### 図面の簡単な説明

- 図1は、本発明の仕上げ冷間加工しさらに歪取り焼鈍を施して得たタンタルターゲットの顕微鏡組織写真（倍率×100）、図2は、同上タンタルターゲットの顕微鏡組織写真（倍率×50）、図3は、従来の鍛造及び再結晶焼鈍を施して得たタンタルターゲットの顕微鏡組織写真（倍率×100）、図4は、同上タンタルターゲットの顕微鏡組織写真（倍率×50）、図5は、実施例1及び比較例3のタンタルターゲットのエロージョンプロファイルを示す図である。

#### 発明の実施の形態

- 本発明のスパッタリングターゲットは、次のような工程によって製造する。その具体例を示すと、まずタンタル原料（通常、4N5N以上の高純度タンタルを使用する）を電子ビーム溶解等により溶解し、これを鑄造してインゴット又はピレットを作製する。次に、このインゴット又はピレットを冷間鍛造、圧延、焼鈍（熱処理）、仕上げ加工等の一連の加工を行う。

- 具体的には、例えば冷間鍛造－1373K～1673Kの温度での再結晶焼鈍－冷間鍛造－1373K～1673Kの温度での再結晶焼鈍－冷間鍛造－再結晶開始温度～1373Kの間での再結晶焼鈍－冷間（熱間）圧延－1173K以下の温度で焼鈍－仕上げ加工を行ってターゲット材とする。

上記の加工プロセスにおいて、1 3 7 3 K～1 6 7 3 Kの温度での再結晶焼鈍は1回でも良いが、2回繰返すことによって組織上の欠陥を極力減少させることができる。

製造工程は従来技術とほぼ同様であるが、本発明において特に重要なことは、最終的に冷間圧延等の塑性加工上がりのターゲット材とするか又は最終加工後において加工組織を残存させるべく、十分な再結晶化を行わないことである。この後、機械加工、研磨加工等の仕上げ加工によって、最終的なターゲット形状に仕上げる。

鍛造あるいは圧延によって、鑄造組織を破壊し、気孔や偏析を拡散あるいは消失させることができ、さらにこれを焼鈍することにより再結晶化させ、この冷間鍛造又は冷間圧延と再結晶焼鈍の繰返しにより、組織の緻密化、微細化と強度を高めることができる。

このため一連の加工において、鍛造・圧延で鑄造組織を破壊するとともに、再結晶化を十分に行うことが必要である。本発明においても、溶解鑄造したタンタルインゴット又はピレットに鍛造、圧延等の加工を加えた後には、再結晶開始温度～1 6 7 3 K程度の温度で再結晶焼鈍し、組織を微細かつ均一化するの望ましい。つまり、最終加工前までは従来と同様に再結晶を伴う組織微細化、均一化を行うことで材料特性の向上を図る。

本発明では、上記の通り最終的に冷間圧延等の塑性加工上がりの材料とするか又はこのような圧延加工等の最終塑性加工後、さらに1 1 7 3 K以下の温度で焼鈍を行う事が望ましい。この焼鈍を行う場合には、ターゲットの反りや変形等を緩和できる効果がある。さらにこれをターゲット形状に仕上げ加工（機械加工等）をする。

これによって得られた組織はいずれも未再結晶組織であり、加工組織が残存している。本発明の未再結晶組織を有する組織（1 0 7 3 Kで焼鈍）を図1（倍率×1 0 0）及び図2（倍率×5 0）に示す。また、従来の再結晶組織（1 3 7 3 Kで再結晶焼鈍）を図3（倍率×1 0 0）及び図4（倍率×5 0）に示す。図に示すように、本発明のタンタルターゲットの組織は、従来の再結晶組織とは明らかに異なる。

上記焼鈍の温度条件では再結晶には至らないが、この1073 K程度の焼鈍による熱により、上記に述べた再結晶化に至る途中の段階、サブグレイン

- 5 (回復過程)の段階の組織構造が新たに生じていると考えられる。

このサブグレインは、物体に加えられた歪が一次結晶内である面方向に粒内すべりを起こして吸収され、この歪を内部に蓄え、この歪んだ一次結晶内で複数の転移で区切られた微妙に面方向の異なる領域に分かれた結晶成長前の組織構造を持つものである。

- 10 本発明で得られた未再結晶組織の結晶粒径は測定が困難であるが、再結晶組織とは明らかに異なるサブグレインを保有する特有の構造を内包する。

また、焼鈍を行わない圧延等の塑性加工上がりのターゲットは、加工条件によってはスパッタリング操作中の熱により歪を発生し、反り（湾曲）あるいは割れを発生する場合があるが、大きな歪みが発生しない場合は当然ターゲット

- 15 ットとしての使用が可能である。

歪みの発生が大きくなる可能性のある場合には、上記の焼鈍をすることが望ましい。これらのターゲット材は、硬度はビッカース硬度90以上、またビッカース硬度100以上、さらにはビッカース硬度125以上となり、強度に優れたターゲットが得られる。

- 20 以上の工程により、皺状の欠陥がなく、また高温の焼鈍によって発生しがちな粗大結晶粒の発生がないタンタルターゲットを得ることができる。圧延上がりの材料においては圧延組織となるが、このような組織が成膜組織に影響を与えることはない。

- 25 本発明で最も重要なのは、最終加工後に十分な再結晶を行うのではなく、このような加工組織を残存させるだけで、ユニフォーミティの改善効果がえられることである。このような組織は、最終熱処理工程の変更のみであるため、これまでに行われてきたどのような改善品にも適用可能で、コストの増加もほとんどない。



一般的な工程で製造したスパッタリングターゲットのユニフォームティ特性を向上させるためには、熱処理温度や回数、鍛造回数等を変更したコスト増加を伴う改善品を開発する必要があるが、本発明のように、一般工程の最後を未再結晶組織とする事で改善品開発に匹敵する効果が、コスト増加なく、得られるのである。もちろんそのようにして開発した改善品の最後を未再結晶組織とする事で更なる改善効果が得られるのである。

本発明のタンタルスパッタリングターゲットは、上記製造工程により特徴的な未再結晶組織の構造を有する。

#### 実施例及び比較例

次に、実施例について説明する。なお、本実施例は発明の一例を示すためのものであり、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。すなわち、本発明の技術思想に含まれる他の態様及び変形を含むものである。

##### (実施例 1)

純度 99.997% のタンタル原料を電子ビーム溶解し、これを鑄造して厚さ 200 mm、直径 200 mm  $\phi$  のインゴット又はビレットとした。この場合の結晶粒径は約 55 mm であった。次に、このインゴット又はビレットを室温で鍛伸した後、1500 K の温度での再結晶焼鈍した。これによって平均結晶粒径が 200  $\mu$  m の組織を持つ厚さ 100 mm、直径 100 mm  $\phi$  の材料が得られた。

次に、これを再度室温で鍛伸及び据え込み鍛造し、再び 1480 K 温度で再結晶焼鈍を実施した。これによって平均結晶粒径が 100  $\mu$  m の組織を持つ厚さ 100 mm、直径 100 mm  $\phi$  の材料が得られた。

次に、これを冷間で鍛伸と据え込み鍛造及び 1173 K の再結晶焼鈍を行い、次いで再度冷間圧延し、次に 1073 K (800°C) で焼鈍及び仕上げ加工を行って厚さ 10 mm、直径 320 mm  $\phi$  のターゲット材とした。

以上の工程により、約 80% の未再結晶組織を持ち、ビッカース硬度 Hv 130 ~ 171 である (ビッカース硬度 Hv は、ターゲットの厚さ方向に 20 点測定したものであり、以下同様) タンタルターゲットを得ることができた。

また、この実施例1で得られたタンタルターゲットの顕微鏡写真は、図1、図2と同様な組織を持つものであった。この結果を表1に示す。

- 5       本明細書で述べる未再結晶組織とは、図1、図2に代表されるように、粒界が不明瞭な、あるいは粒界が曲線状に曲がりくねった組織又はその両者であり、パーセンテージ(%)は、100%から図3、図4に代表されるような明瞭な再結晶部分の面積率を差し引いたものとして定義される。

- 10       なお、シート抵抗は膜厚に依存するので、ウエハー(8インチ)内のシート抵抗の分布を測定し、それによって膜厚の分布状況を調べた。具体的には、ウエハー上の49点のシート抵抗を測定し、その標準偏差( $\sigma$ )を算出した。

表1から明らかなように、実施例1においては、スパッタ初期から後期にかけてシート内抵抗分布の変動が少ない(3.1~3.3%)、すなわち膜厚分布の変動が少ないことを示している。

- 15       以上から実施例1のタンタルターゲットは、成膜速度が大きく、膜の均一性(ユニフォームティ)が良好であり、また8インチウエハーで膜厚バラツキが小さく、さらにアーキングやパーティクルの発生が無いので、スパッタ成膜の品質を向上させることができた。

- 20       図5にエロージョンプロファイル(●点)を示すが、標準かつ典型的なエロージョンプロファイルであり、ターゲットの利用効率も良好であるという特徴を有する。

表1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
純度	99.997%	99.997%	99.997%	99.997%	99.95%	99.997%
最終熱処理温度	1073K(800°C)	973K(700°C)	1048K(775°C)	1098K(825°C)	1173K(900°C)	- (as roll)
ビッカース硬度:Hv	130~171	172~180	147~152	92~123	180~190	173~185
未再結晶%(組織写真面積率)	約80%	約90%	約85%	約25%	約80%	100%
平均粒径( $\mu\text{m}$ )	-	-	-	-	-	-
ユニフォーミティー、ウエハ(8インチ)内 シート抵抗の推移(1 $\sigma$ ) (スパッタ初期)	3.3%	3.5%	3.4%	3.8%	4.1%	3.1%
(スパッタ中期)	3.1%	3.6%	3.3%	3.6%	4.0%	3.6%
(スパッタ後期)	3.2%	3.4%	3.3%	3.6%	3.8%	3.2%
比較例1	比較例2	比較例3				
純度	99.997%	99.997%	99.997%			
最終熱処理温度	1173K(900°C)	1317K(1100°C)	1123K(850°C)			
ビッカース硬度:Hv	70~85	71~76	72~85			
未再結晶%(組織写真面積率)	-	-	-			
平均粒径( $\mu\text{m}$ )	55 $\mu\text{m}$	96 $\mu\text{m}$	37 $\mu\text{m}$			
ユニフォーミティー、ウエハ(8インチ)内 シート抵抗の推移(1 $\sigma$ ) (スパッタ初期)	4.5%	4.7%	4.1%			
(スパッタ中期)	5.5%	5.3%	3.9%			
(スパッタ後期)	5.1%	5.2%	4.5%			

ビッカース硬度は、厚さ方向に20点測定した

## (実施例2)

純度99.997%のタンタル原料を電子ビーム溶解し、これを鑄造して厚さ200mm、直径200mmφのインゴット又はピレットとした。この場合の結晶粒径は約50mmであった。次に、このインゴット又はピレットを室温で冷間鍛伸した後、1500Kの温度での再結晶焼鈍した。これによって平均結晶粒径が200μmの組織を持つ厚さ100mm、直径100mmφの材料が得られた。

次に、これを再度室温で鍛伸と据え込み鍛造し、1173K温度で再結晶焼鈍を実施した。これによって平均結晶粒径が80μmの組織を持つ厚さ100mm、直径100mmφの材料が得られた。

次に、これを冷間で鍛伸と据え込み鍛造しさらに1173Kの再結晶焼鈍を行い、次いで再度冷間圧延し、次に973Kで焼鈍及び仕上げ加工を行って厚さ10mm、直径320mmφのターゲット材とした。

以上の工程により、約90%の未再結晶組織を持ち、ビッカース硬度H<sub>v</sub>が172~180であるタンタルターゲットを得ることができた。また、この実施例2で得られたタンタルターゲットの顕微鏡写真は、図1、図2と同様な組織を持つものであった。この結果を実施例1と同様に、表1に示す。

なお、シート抵抗は膜厚に依存するので、ウエハー（8インチ）内のシート抵抗の分布を測定し、それによって膜厚の分布状況を調べた。具体的には、ウエハー上の49点のシート抵抗を測定し、その標準偏差（σ）を算出した。

表1から明らかなように、実施例2においては、スパッタ初期から後期にかけてシート内抵抗分布の変動が少ない（3.4~3.6%）、すなわち膜厚分布の変動が少ないことを示している。

このタンタルターゲットを使用してスパッタリングを実施したところ、成膜速度が大きく、膜の均一性（ユニフォームティ）が良好であり、また8インチウエハーで膜厚バラツキが小さく、さらにアーキングやパーティクルの発生が無いので、スパッタ成膜の品質を向上させることができた。ターゲットの利用効率も実施例1と同様に良好であった。

## (実施例3)

純度99.997%のタンタル原料を電子ビーム溶解し、これを鑄造して厚さ200mm、直径300mmφのインゴット又はピレットとした。この場合の結晶粒径は約50mmであった。次に、このインゴット又はピレットを室温で冷間鍛伸した後、1500Kの温度での再結晶焼鈍した。これによって平均結晶粒径が250μmの組織を持つ厚さ100mm、直径100mmφの材料が得られた。

次に、これを再度室温で鍛伸と据え込み鍛造を行い、さらに1173K温度で再結晶焼鈍を実施した。これによって平均結晶粒径が80μmの組織を持つ厚さ100mm、直径100mmφの材料が得られた。

次に、これを冷間こねくり鍛造と1173Kの再結晶焼鈍を行い、次いで再度冷間圧延し、次に1048Kで焼鈍及び仕上げ加工を行って厚さ10mm、直径320mmφのターゲット材とした。

以上の工程により、約85%の未再結晶組織を持ち、ピッカース硬度H<sub>v</sub>が147~152であるタンタルターゲットを得ることができた。また、この実施例3で得られたタンタルターゲットの顕微鏡写真は、図1、図2と同様な組織を持つものであった。この結果を実施例1と同様に、表1に示す。

なお、シート抵抗は膜厚に依存するので、ウエハー（8インチ）内のシート抵抗の分布を測定し、それによって膜厚の分布状況を調べた。具体的には、ウエハー上の49点のシート抵抗を測定し、その標準偏差（σ）を算出した。

表1から明らかなように、実施例3においては、スパッタ初期から後期にかけてシート内抵抗分布の変動が少ない（3.4~3.3%）、すなわち膜厚分布の変動が少ないことを示している。

このタンタルターゲットを使用してスパッタリングを実施したところ、成膜速度が大きく、膜の均一性（ユニフォーミティ）が良好であり、8インチウエハーで膜厚バラツキが小さく、またアーキングやパーティクルの発生が無く、スパッタ成膜の品質を向上させることができた。ターゲットの利用効率も実施例1と同様に良好であった。

## (実施例4)

純度99.997%のタンタル原料を電子ビーム溶解し、これを鑄造して厚さ200mm、直径300mmφのインゴット又はピレットとした。この場合の結晶粒径は約50mmであった。次に、このインゴット又はピレットを室温で冷間鍛伸した後、1500Kの温度での再結晶焼鈍した。これによって平均結晶粒径が250μmの組織を持つ厚さ100mm、直径100mmφの材料が得られた。

次に、これを再度室温で鍛伸と据え込み鍛造を行い、さらに1173K温度で再結晶焼鈍を実施した。これによって平均結晶粒径が80μmの組織を持つ厚さ100mm、直径100mmφの材料が得られた。

次に、これを冷間こねくり鍛造と1173Kの再結晶焼鈍を行い、次いで再度冷間圧延し、次に1098Kで焼鈍及び仕上げ加工を行って厚さ10mm、直径320mmφのターゲット材とした。

以上の工程により、約25%の未再結晶組織を持ち、ビッカース硬度Hvが92~123であるタンタルターゲットを得ることができた。また、この実施例で得られたタンタルターゲットの顕微鏡写真は、図1、図2と同様な組織を持つものであった。この結果を実施例1と同様に、表1に示す。

なお、シート抵抗は膜厚に依存するので、ウエハー（8インチ）内のシート抵抗の分布を測定し、それによって膜厚の分布状況を調べた。具体的には、ウエハー上の49点のシート抵抗を測定し、その標準偏差（σ）を算出した。

表1から明らかなように、実施例4においては、スパッタ初期から後期にかけてシート内抵抗分布の変動が少ない（3.6~3.8%）、すなわち膜厚分布の変動が少ないことを示している。

このタンタルターゲットを使用してスパッタリングを実施したところ、成膜速度が大きく、膜の均一性（ユニフォームティ）が良好であり、8インチウエハーで膜厚バラツキが小さく、またアーキングやパーティクルの発生が無く、スパッタ成膜の品質を向上させることができた。ターゲットの利用効率も実施例1と同様に良好であった。

## (実施例5)

5 純度99.95%のタンタル原料を電子ビーム溶解し、これを鑄造して厚さ200mm、直径300mmφのインゴット又はビレットとした。この場合の結晶粒径は約50mmであった。次に、このインゴット又はビレットを室温で冷間鍛伸した後、1500Kの温度での再結晶焼鈍した。これによって平均結晶粒径が250μmの組織を持つ厚さ100mm、直径100mmφの材料が得られた。

10 次に、これを再度室温で鍛伸と据え込み鍛造を行い、さらに1173K温度で再結晶焼鈍を実施した。これによって平均結晶粒径が80μmの組織を持つ厚さ100mm、直径100mmφの材料が得られた。

次に、これを冷間こねくり鍛造と1173Kの再結晶焼鈍を行い、次いで再度冷間圧延し、次に1173Kで歪取り焼鈍及び仕上げ加工を行って厚さ15 10mm、直径320mmφのターゲット材とした。

以上の工程により、約80%の未再結晶組織を持ち、ピッカース硬度H<sub>v</sub>が180～190であるタンタルターゲットを得ることができた。また、この実施例5で得られたタンタルターゲットの顕微鏡写真は、図1、図2と同様な組織を持つものであった。この結果を実施例1と同様に、表1に示す。

20 なお、シート抵抗は膜厚に依存するので、ウエハー（8インチ）内のシート抵抗の分布を測定し、それによって膜厚の分布状況を調べた。具体的には、ウエハー上の49点のシート抵抗を測定し、その標準偏差（σ）を算出した。

表1から明らかなように、実施例5においては、スパッタ初期から後期にかけてシート内抵抗分布の変動が少ない（3.8～4.1%）、すなわち膜厚分布の変動が少ないことを示している。

25 このタンタルターゲットを使用してスパッタリングを実施したところ、成膜速度が大きく、膜の均一性（ユニフォームティ）が良好であり、8インチウエハーで膜厚バラツキが小さく、またアーキングやパーティクルの発生が無く、スパッタ成膜の品質を向上させることができた。ターゲットの利用効率も実施例1と同様に良好であった。

## (実施例6)

純度99.997%のタンタル原料を電子ビーム溶解し、これを鑄造して厚さ200mm、直径300mmφのインゴット又はピレットとした。この場合の結晶粒径は約50mmであった。次に、このインゴット又はピレットを室温で冷間鍛伸した後、1500Kの温度での再結晶焼鈍した。これによって平均結晶粒径が200μmの組織を持つ厚さ100mm、直径100mmφの材料が得られた。

次に、これを再度室温で鍛伸と据え込み鍛造を行い、さらに1173K温度で再結晶焼鈍を実施した。これによって平均結晶粒径が80μmの組織を持つ厚さ100mm、直径100mmφの材料が得られた。

次に、これを冷間こねくり鍛造と1173Kの再結晶焼鈍を行い、次いで再度冷間圧延し、歪取り焼鈍をせずに仕上げ加工を行って厚さ10mm、直径320mmφの冷間圧延上がりのターゲット材とした。

以上の工程により、必然的に100%の未再結晶組織を持ち、ビッカース硬度H<sub>v</sub>が173～185であるタンタルターゲットを得ることができた。また、この実施例6で得られたタンタルターゲットの顕微鏡写真は、図1、図2と同様な組織を持つものであった。この結果を実施例1と同様に、表1に示す。

なお、シート抵抗は膜厚に依存するので、ウェハー（8インチ）内のシート抵抗の分布を測定し、それによって膜厚の分布状況を調べた。具体的には、ウェハー上の49点のシート抵抗を測定し、その標準偏差（σ）を算出した。

表1から、実施例6においては、スパッタ初期から後期にかけてシート内抵抗分布の変動が少ない（3.1～3.6%）、すなわち膜厚分布の変動が少ないことを示している。

このタンタルターゲットを使用してスパッタリングを実施したところ、成膜速度が大きく、膜の均一性（ユニフォームティ）が良好であり、8インチウェハーで膜厚バラツキが小さく、またアーキングやパーティクルの発生が無く、スパッタ成膜の品質を向上させることができたことや、ターゲットの利用効率も実施例1と同様に良好であった点は他の実施例と同様であった。



## (比較例1)

実施例1と同様の純度99.997%のタンタル原料を電子ビーム溶解  
5 し、これを鑄造して厚さ200mm、直径200mmφのインゴット又はピレ  
ットとした。この場合の結晶粒径は約55mmであった。次に、このインゴッ  
ト又はピレットを室温で鍛伸と据え込み鍛造した後、1173Kの温度での再  
結晶焼鈍した。これによって平均結晶粒径が180μmの組織を持つ厚さ10  
0mm、直径100mmφの材料が得られた。

10 次に、これを再度室温で鍛伸と据え込み鍛造を行い、再び1173K温  
度で再結晶焼鈍を実施した。これによって平均結晶粒径が80μmの組織を持  
つ厚さ100mm、直径100mmφの材料が得られた。

次に、これを冷間圧延と1173Kでの再結晶焼鈍及び仕上げ加工を行  
って厚さ10mm、直径320mmφのターゲット材とした。

15 以上の工程により得たタンタルターゲットの中心部から周辺部にかけて  
皺状の多数の痕跡が見られ、異相の結晶組織を持つタンタルターゲットとなっ  
た。また、この比較例1で得られたタンタルターゲットの顕微鏡写真は、図3  
と同様な結晶構造を持つものであった。

以上の工程により得たタンタルターゲットは、平均結晶粒径が55μm  
20 と大きくまたバラツキがあり、ターゲットの表面から中心部にかけてはほぼ配  
向が揃ったタンタルターゲットとなった。ピッカース硬度Hvは70~85で  
あり、強度は低かった。

このタンタルターゲットを使用してスパッタリングを実施したところ、  
膜の均一性(ユニフォーミティ)が悪く、スパッタ成膜の品質を低下させる原  
25 因となった。この結果を、同様に表1に示す。

表1の比較例1に示す結果は、実施例1と同様にしてウエハー(8イン  
チ)上の49点のシート抵抗を測定し、その標準偏差( $\sigma$ )を算出した結果で  
ある。比較例1では、スパッタ初期から後期にかけてシート内抵抗分布の変動  
が大きい(4.5~5.5%)、すなわち膜厚分布の変動が著しいことを示し  
30 ている。

また、8インチウエハーで膜厚バラツキが大きく、またアーキングやパーティクルの発生があり、スパッタ成膜の品質を低下させる原因となった。

5 (比較例2)

実施例1と同様の純度99.997%のタンタル原料を電子ビーム溶解し、これを鑄造して厚さ200mm、直径200mmφのインゴット又はピレットとした。この場合の結晶粒径は約55mmであった。次に、このインゴット又はピレットを室温で冷間こねくり鍛造した後、1173Kの温度での再結晶焼鈍した。これによって平均結晶粒径が180μmの組織を持つ厚さ100mm、直径100mmφの材料が得られた。

次に、これを再度室温で鍛伸と据え込み鍛造を行い、再び1173K温度で再結晶焼鈍を実施した。これによって平均結晶粒径が80μmの組織を持つ厚さ100mm、直径100mmφの材料が得られた。

15 次に、これを冷間圧延と1373Kでの再結晶焼鈍及び仕上げ加工を行って厚さ10mm、直径320mmφのターゲット材とした。

以上の工程により得たタンタルターゲットは粗大化した結晶を持つタンタルターゲットとなった。また、この比較例2で得られたタンタルターゲットの顕微鏡写真は、図3、図4と同様な結晶構造を持つものであった。

20 以上の工程により得たタンタルターゲットは、平均結晶粒径が96μmでバラツキがあり、ターゲットの表面から中心部にかけてはほぼ配向が揃ったタンタルターゲットとなった。ビッカース硬度Hvは71~76であり、強度は低かった。

このタンタルターゲットを使用してスパッタリングを実施したところ、  
25 膜の均一性(ユニフォームティ)が悪く、スパッタ成膜の品質を低下させる原因となった。この結果を、同様に表1に示す。

表1の比較例2に示す結果は、実施例1と同様にしてウエハー(8インチ)上の49点のシート抵抗を測定し、その標準偏差(σ)を算出した結果である。比較例2では、スパッタ初期から後期にかけてシート内抵抗分布の変動  
30 が大きい(4.7~5.3%)、すなわち膜厚分布の変動が著しいことを示している。

このタンタルターゲットは、膜の均一性（ユニフォーミティ）が悪く、  
8インチウエハーで膜厚バラツキが大きく、またアーキングやパーティクルの  
5 発生があり、スパッタ成膜の品質を低下させる原因となった。

（比較例3）

実施例1と同様の純度99.997%のタンタル原料を電子ビーム溶解  
し、これを鑄造して厚さ200mm、直径200mmφのインゴット又はピレ  
ットとした。この場合の結晶粒径は約55mmであった。次に、このインゴッ  
10 ト又はピレットを室温で冷間こねくり鍛造した後、1173Kの温度での再結  
晶焼鈍した。これによって平均結晶粒径が180μmの組織を持つ厚さ100  
mm、直径100mmφの材料が得られた。

次に、これを再度室温で鍛伸と据え込み鍛造を行い、再び1173K温  
度で再結晶焼鈍を実施した。これによって平均結晶粒径が80μmの組織を持  
15 つ厚さ100mm、直径100mmφの材料が得られた。

次に、これを冷間圧延と1123Kでの再結晶焼鈍及び仕上げ加工を行  
って厚さ10mm、直径320mmφのターゲット材とした。

以上の工程により得たタンタルターゲットは粗大化した結晶を持つタン  
タルターゲットとなった。また、この比較例3で得られたタンタルターゲット  
20 の顕微鏡写真は、図3、図4と同様な結晶構造を持つものであった。

以上の工程により得たタンタルターゲットは、平均結晶粒径が37μm  
でバラツキがあり、ターゲットの表面から中心部にかけてはほぼ配向が揃った  
タンタルターゲットとなった。ビッカース硬度Hvは72～85であり、強度  
は低かった。

25 このタンタルターゲットを使用してスパッタリングを実施したところ、  
膜の均一性（ユニフォーミティ）が悪く、スパッタ成膜の品質を低下させる原  
因となった。この結果を、同様に表1に示す。

但し、このターゲットについては、図5にエロージョンプロファイル  
（△点）に示すように、実施例に比較して利用効率の低いものであった。

30 表1の比較例3に示す結果は、実施例1と同様にしてウエハー（8インチ）  
上の49点のシート抵抗を測定し、その標準偏差（σ）を算出した結果である。

比較例 2 では、スパッタ初期から後期にかけてシート内抵抗分布の変動  
5 大きい（3.9～4.5%）、すなわち膜厚分布の変動が著しいことを示し  
ている。

このタンタルターゲットは、膜の均一性（ユニフォーミティ）が悪く、  
8 インチウエハーで膜厚バラツキが大きく、またアーキングやパーティクルの  
発生があり、スパッタ成膜の品質を低下させる原因となった。

#### 10 発明の効果

本発明は、従来の再結晶焼鈍による粗大異常結晶又は皺状に集合した異  
相の結晶粒がない未再結晶組織を備えたタンタルターゲットとするものであり、  
鍛造・圧延等の塑性加工及び熱処理工程後、冷間圧延等の冷間塑性加工仕上げ  
を施し、これを塑性加工上がりあるいは最終加工後焼鈍することにより、成膜  
15 速度が大きく、膜の均一性（ユニフォーミティ）に優れ、またアーキングやパ  
ーティクルの発生が少ない成膜特性に優れ、さらにターゲットの利用効率も良  
好であるタンタルスパッタリング用ターゲットが安定して得られるという優れ  
た効果を有する。

## 請 求 の 範 囲

- 5           1. 溶解鑄造したタンタルインゴット又はピレットを鍛造、焼鈍、圧延等の塑性加工を行うことによって製造されたスパッタリング用ターゲットであって、タンタルターゲットの組織が未再結晶組織を備えていることを特徴とするタンタルスパッタリングターゲット。
2. 未再結晶組織が20%以上であることを特徴とする請求の範囲第1  
10 項記載のタンタルスパッタリングターゲット。
3. 未再結晶組織が40%以上であることを特徴とする請求の範囲第1項記載のタンタルスパッタリングターゲット。
4. タンタルターゲットの硬度がビッカース硬度90以上であることを特徴とする請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載のタンタルスパッタ  
15 リングターゲット。
5. タンタルターゲットの硬度がビッカース硬度100以上であることを特徴とする請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載のタンタルスパッタリングターゲット。
6. タンタルターゲットの硬度がビッカース硬度125以上であることを特徴とする請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載のタンタルスパッタ  
20 リングターゲット。
7. 溶解鑄造したタンタルインゴット又はピレットを鍛造、焼鈍、圧延加工等によりスパッタリング用ターゲットを製造する方法において、最終的に塑性加工上がりとすることを特徴とする未再結晶組織を備えているタンタルス  
25 パッタリングターゲットの製造方法。
8. 溶解鑄造したタンタルインゴット又はピレットを鍛造、焼鈍、圧延加工等によりスパッタリング用ターゲットを製造する方法において、最終塑性加工後、さらに1173 K以下の温度で焼鈍を行うことを特徴とする未再結晶組織を備えているタンタルスパッタリングターゲットの製造方法。

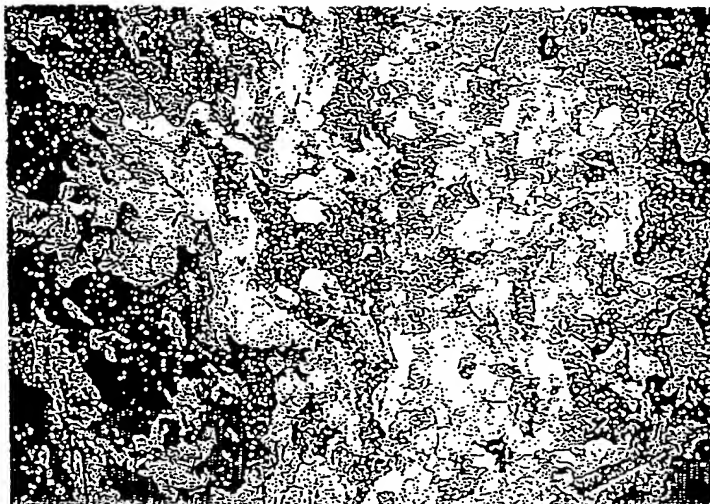
9. 最終塑性加工後又は焼鈍後、ターゲット形状に仕上げ加工することを特徴とする請求の範囲第7項又は第8項記載のタンタルスパッタリングターゲットの製造方法。
10. 加工の途中の段階で、鍛造及び再結晶焼鈍を2回以上繰返すことを特徴とする請求の範囲第7項～第9項のいずれかに記載のタンタルスパッタリングターゲットの製造方法。
11. 鍛伸及び据え込み鍛造を繰返し行うことを特徴とする請求の範囲第7項～第10項のいずれかに記載のタンタルスパッタリングターゲットの製造方法。
12. インゴット又はビレットを鍛造した後に、加工の途中の段階で、再結晶化温度～1673 Kの温度で再結晶焼鈍することを特徴とする請求の範囲第7項～第11項のいずれかに記載のタンタルスパッタリングターゲットの製造方法。

1 / 3

☒ 1



☒ 2

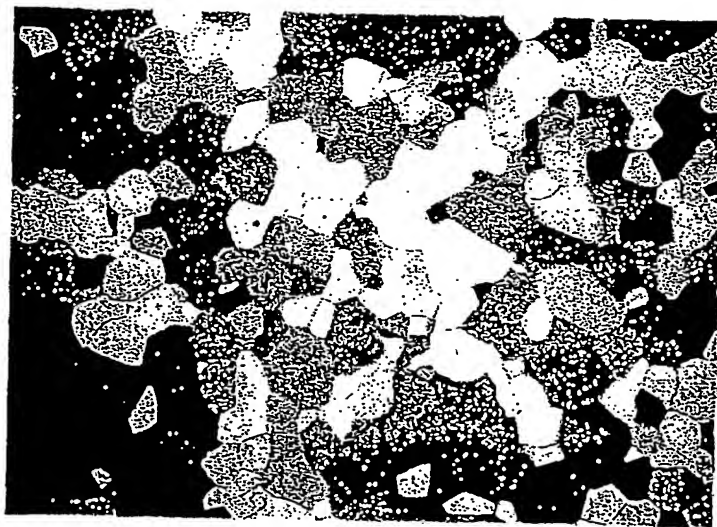


2 / 3

図 3



図 4





3 / 3

☒ 5

